

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/073439 A1

(51) 国際特許分類: C30B 29/06, 15/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000839

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 24 日 (24.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-025923 2004 年 2 月 2 日 (02.02.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯田 誠 (IIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 今井 利彦 (IMAI, Toshihiko) [JP/JP]; 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 佐藤 勝一 (SATO, Katsuichi) [JP/JP]; 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 岩淵 美保 (IWABUCHI, Miho) [JP/JP]; 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 加藤 正弘 (KATO,

Masahiro) [JP/JP]; 〒3790196 群馬県安中市磯部 2 丁目 1 3 番 1 号 信越半導体株式会社 半導体磯部研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒1110041 東京都台東区元浅草 2 丁目 6 番 4 号上野三生ビル 4 F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILICON SINGLE CRYSTAL, SILICON WAFER, PRODUCTION APPARATUS THEREFOR AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: シリコン単結晶及びシリコンウェーハ及びそれらの製造装置並びに製造方法

(57) Abstract: A silicon single crystal grown by the CZ method in which there is no Cu precipitate. There is further provided a silicon wafer produced from the silicon single crystal, which silicon wafer on its surface and in the interior thereof is free of Cu precipitates. Still further, there is provided an apparatus for production of a silicon single crystal according to the CZ method, in which the Cu concentration of a quartz part disposed at a location of 1000°C or higher within a single crystal growing oven is 1 ppb or below while the Cu concentration of a quartz part disposed at a location of below 1000°C within the single crystal growing oven is 10 ppb or below. Furthermore, there is provided a process for producing a silicon single crystal, in which a silicon single crystal is grown by means of the above production apparatus. Thus, there are provided a high-quality high-yield silicon single crystal with crystal defects minimized and silicon wafer, and provided a production apparatus and process therefor.

(57) 要約: 本発明は、CZ 法により育成されたシリコン単結晶であって、シリコン単結晶内部に Cu 析出物が存在しないシリコン単結晶、及び前記シリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、ウェーハの表面及び内部に Cu 析出物が存在しないシリコンウェーハ、並びに CZ 法によるシリコン単結晶の製造装置であって、単結晶育成炉内温度が 1000°C 以上の部分で使用する石英製部品の Cu 濃度が 1 ppb 以下であり、且つ単結晶育成炉内温度が 1000°C 未満の部分で使用する石英製部品の Cu 濃度が 10 ppb 以下であるシリコン単結晶の製造装置、及び前記製造装置を用いてシリコン単結晶を育成するシリコン単結晶の製造方法である。これにより、結晶欠陥が極めて少なく、高品質で高歩留まりなシリコン単結晶、シリコンウェーハ及びそれらの製造装置並びに製造方法が提供される。

WO 2005/073439 A1

## 明 細 書

### シリコン単結晶及びシリコンウェーハ及びそれらの製造装置並びに製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、チョクラルスキー法(Czochralski Method、以下CZ法と称す)により製造された結晶欠陥が少なく、高品質かつ高歩留まりなシリコン単結晶及びシリコンウェーハ及びそれらの製造装置並びに製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来のシリコン単結晶の製造方法の1つとして、ルツボ内で原料を熔融し、種結晶を該融液面に接触させてシリコン単結晶を育成するCZ法が広く知られている。
- [0003] CZ法によりシリコン単結晶を育成する方法は、原料となる多結晶シリコンを、製造装置の単結晶育成炉内に備えられた外側が黒鉛製で内側が石英製のルツボに充填し、単結晶育成炉内をAr等の不活性ガスで満たした後に、ルツボの外側周囲に配設された加熱ヒータにより1400℃以上の高温に加熱して原料を熔融する。そして、この加熱熔融されたシリコン融液に上方から種結晶を降ろしシリコン融液面に先端を接触させ、種結晶とシリコン融液の温度が安定したら種結晶を静かに回転させながら上方に引上げ、肩部、直胴部を順次形成し、種結晶の下方にシリコン単結晶を形成するものである。
- [0004] 近年の半導体集積回路デバイスの集積度の向上に伴って、半導体デバイス作製用シリコンウェーハを作製するための、CZ法により製造されたシリコン単結晶の高品質化に対する要求はますます厳しいものとなっている。これに伴い、原材料である多結晶シリコン、石英ルツボ、炉内を構成する黒鉛製部品に含まれる不純物の濃度に関する要求も厳しくなり、高純度化が図られてきている。そして、例えば、高純度黒鉛製部品を用いたシリコン単結晶の製造装置等が開示されている(例えば特開平6-16495号公報、特開平8-337493号公報、特開平10-7488号公報、特開2002-68886号公報参照)。

- [0005] ここで、シリコン単結晶の製造の際に単結晶に導入される不純物の一つに銅(Cu)がある。シリコン単結晶及びそこから作製したシリコンウェーハ中に存在するCuは、例えばCuシリサイド等のCu析出物を形成している。このようなシリコンウェーハを半導体デバイス作製工程に投入すると、ウェーハのバルク中に存在するCuがp-nジャンクションリークを引き起こし、デバイス特性に悪影響を及ぼすことが知られている(例えばJournal of The Electrochemical Society, 149(1)G21-G30(2002)参照)。
- [0006] 一方、最近、特にシリコン単結晶の全域または一部がN領域と呼ばれる欠陥の極めて少ない欠陥領域となっているシリコン単結晶において、そこから作製したシリコンウェーハの表面にある頻度で高密度に結晶欠陥が観察されることがあり問題となっていた。

### 発明の開示

- [0007] そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、本発明の目的は結晶欠陥が極めて少なく、高品質で高歩留まりなシリコン単結晶、シリコンウェーハ及びそれらの製造装置並びに製造方法を提供することにある。
- [0008] 上記目的達成のため、本発明は、チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶であって、シリコン単結晶内部にCu析出物が存在しないものであることを特徴とするシリコン単結晶を提供する。
- [0009] このように、シリコン単結晶内部にCu析出物が存在しないものであれば、従来熱酸化処理によりある頻度でシリコン単結晶に発生していたCu析出物を起因とするOSF(Oxidation induced Stacking Fault:酸化誘起積層欠陥)が発生しないものとなり、製造歩留りが向上し、生産効率の高い低コストかつ高品質なシリコン単結晶とできる。
- [0010] この場合、前記シリコン単結晶の欠陥領域が、結晶成長軸方向全域に亘って、OSFリング外側のNv領域を含むことが好ましい。

このように、シリコン単結晶の欠陥領域が、結晶成長軸方向全域に亘って、OSFリング外側のNv領域を含むものであれば、従来結晶欠陥の極めて少ないNv領域に

選択的に発生していたCu析出物に起因する高密度なOSFが、Nv領域で発生しないものとでき、熱酸化処理した際にNv領域の部分で酸素析出量が多く、ゲッタリング能力が高いシリコン単結晶とできる。

[0011] また、前記シリコン単結晶の欠陥領域が、結晶成長軸方向全域に亘って、OSFリング外側のNv領域であることが好ましい。

このように、シリコン単結晶の欠陥領域が、結晶成長軸方向全域に亘って、OSFリング外側のNv領域であれば、結晶欠陥の極めて少ないN領域であり、しかも従来Nv領域に選択的に発生していたCu析出物に起因する高密度なOSFが、結晶成長軸方向全域で発生しないものとでき、熱酸化処理した際に全域にわたって酸素析出量が多く、ゲッタリング能力が高いシリコン単結晶とできる。

[0012] また、前記シリコン単結晶中のCu濃度が、 $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>未満であることが好ましい。

このように、シリコン単結晶中のCu濃度が $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>未満であれば、Cu析出物が内部に確実に存在しないシリコン単結晶とすることができ、従ってCu析出物に起因するOSFも発生しないものとできるので、製造歩留りが向上し、生産効率の高い低コストかつ高品質なシリコン単結晶とできる。

[0013] また、前記シリコン単結晶は直径が200mm以上であることが好ましい。

このように、シリコン単結晶の直径を200mm以上とすることにより、従来シリコン単結晶製造装置の大型化に伴う熱容量の増大によって炉内構成部品から受けていたCu汚染を防止することができるので、製造歩留まりが向上し、生産効率の高い低コストかつ高品質な大口径シリコン単結晶とできる。

[0014] また、本発明は、上記のシリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、前記ウェーハの表面及び内部にCu析出物が存在しないものであることを特徴とするシリコンウェーハを提供する。

[0015] このように、前記のいずれかのシリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、ウェーハ表面及び内部のバルク中にCu析出物が存在しないものであれば、該シリコンウェーハに熱酸化処理をしてもCu析出物に起因するOSFが発生しないものとできるので、ウェーハの製造歩留まりが向上し、生産効率の高い低コストかつ高品質なシリコンウェーハとできる。

質なものとする。また表面に形成する酸化膜の耐圧特性が高く、さらにデバイス作製工程においてCu析出物を起因としたp-nジャンクションリークの発生が防止されたものとして、デバイスの製造歩留まりも高いものとする。

[0016] また、本発明は、上記のシリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、前記ウェーハの表面に変形空洞欠陥が存在しないものであることを特徴とするシリコンウェーハを提供する。

[0017] このように、前記のいずれかのシリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、ウェーハの表面に変形空洞欠陥が存在しないものであれば、パーティクルカウンター等によりウェーハ表面を観察したときに高密度なパーティクルと判定され、ウェーハの製造歩留まり低下の原因となる変形空洞欠陥が存在しないので、製造歩留まりが向上し、生産効率の高い低コストかつ高品質なシリコンウェーハとできる。また酸化膜耐圧特性も高いものとして、デバイスの製造歩留まりも高いものとする。

なお、ここでいう変形空洞欠陥とは、シリコン単結晶の[100]方向及び[110]方向に伸びる、棒状若しくは特殊な形状の空洞欠陥のことである。

[0018] この場合、前記シリコンウェーハの欠陥領域の一部が、OSFリング外側のN<sub>v</sub>領域であることが好ましい。

このように、シリコンウェーハの欠陥領域の一部が、OSFリング外側のN<sub>v</sub>領域であれば、従来結晶欠陥の極めて少ないN<sub>v</sub>領域に選択的に発生していたCu析出物に起因する高密度なOSFが、N<sub>v</sub>領域で発生しないものとして、酸化膜耐圧特性が高く、p-nジャンクションリークの発生が防止され、また熱酸化処理した際にN<sub>v</sub>領域の部分で酸素析出量が多く、ゲッタリング能力が高いシリコンウェーハとできる。

[0019] また、前記シリコンウェーハの欠陥領域が、ウェーハ全面に亘って、OSFリング外側のN<sub>v</sub>領域であることが好ましい。

このようにシリコンウェーハの欠陥領域が、ウェーハ全面に亘って、OSFリング外側のN<sub>v</sub>領域であれば、結晶欠陥が極めて少ないN領域であり、しかも従来N<sub>v</sub>領域に選択的に発生していたCu析出物に起因する高密度なOSFが、全面で発生しないものとして、酸化膜耐圧特性が高く、p-nジャンクションリークの発生が防止され、また熱酸化処理した際に全面にわたって酸素析出量が多く、ゲッタリング能力が高いシリ

コンウェーハとできる。

- [0020] また、前記シリコンウェーハ中のCu濃度が、 $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>未満であることが好ましい。

このように、シリコンウェーハ中のCu濃度が $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>未満であれば、Cu析出物や変形空洞欠陥が確実に存在しないシリコンウェーハとすることができ、Cu析出物に起因するOSFも発生せず、パーティクルも観測されないものとできるので、シリコンウェーハの製造歩留りが向上し、生産効率の高い低コストかつ高品質なシリコンウェーハとできる。また酸化膜耐圧特性が高く、p-nジャンクションリークの発生が防止されたものとでき、デバイスの製造歩留まりも高いものとできる。

- [0021] また、本発明は、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造装置であって、単結晶育成炉内温度が1000℃以上の部分で使用する石英製部品のCu濃度が1ppb以下であり、且つ単結晶育成炉内温度が1000℃未満の部分で使用する石英製部品のCu濃度が10ppb以下であることを特徴とするシリコン単結晶の製造装置を提供する。

- [0022] このように、単結晶育成炉内温度が1000℃以上の部分で使用する石英製部品のCu濃度が1ppb以下であり、且つ1000℃未満の部分で使用する石英製部品のCu濃度が10ppb以下であるシリコン単結晶の製造装置であれば、育成炉内に使用される石英製部品のCu不純物濃度が、それらが使用される部分の炉内温度に応じて、育成炉内で育成するシリコン単結晶にCu析出物を形成しない程度の量に規定されたものであるので、育成中の単結晶のCu汚染を低減し、Cu析出物の形成を防止できる単結晶製造装置とできる。また、炉内温度が低い部分で必要以上に純度の高い石英製部品を使用しないので、余分なコスト高のない製造装置とできる。

- [0023] この場合、前記単結晶育成炉内に露出する装置及び部品が、Cuを原材料に含まないものであることが好ましい。

このように、従来ワイヤー巻取り部、アイソレーションバルブ、ルツボ軸及びその駆動機構や加熱ヒータ用電極等のように単結晶育成炉内に露出する装置及び部品の一部として、Cuを原材料に含むものが用いられてきたが、これらのCuを原材料に含まないものに限定することにより、育成中の単結晶のCu汚染をより確実に低減できる

単結晶製造装置とできる。ここでCuを原材料に含まないとは、当該装置及び部品を製造する際にCuを用いた材料を用いないということを意味し、不可避免的に混入される極微量のCu元素が含まれ得ることは当然である。

[0024] また、本発明は、上記のシリコン単結晶の製造装置を用いて、シリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法を提供する。

[0025] このように、前記のいずれかのシリコン単結晶の製造装置を用いてシリコン単結晶を育成すれば、単結晶育成中のCu汚染が低減されるので、Cu析出物が内部に存在せず、熱酸化処理をしてもCu析出物を起因とするOSFが発生しない高品質なシリコン単結晶を、製造歩留まり高く低コストで製造することができる。

[0026] この場合、シリコン単結晶を育成する際に、欠陥領域が結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域を含むように、前記シリコン単結晶を育成することが好ましい。

このように、欠陥領域が結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域を含むようにシリコン単結晶を育成すれば、従来結晶欠陥の極めて少ないNv領域に選択的に発生したCu析出物に起因する高密度なOSFが、Nv領域で発生せず、さらに熱酸化処理した際にNv領域の部分で酸素析出量が多く、ゲッタリング能力が高いシリコン単結晶を製造することができる。

[0027] また、シリコン単結晶を育成する際に、欠陥領域が結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域となるように、前記シリコン単結晶を育成することが好ましい。

このように、欠陥領域が結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域となるようにシリコン単結晶を育成すれば、結晶欠陥の極めて少ないN領域であり、しかも従来Nv領域に選択的に発生したCu析出物に起因する高密度なOSFが、結晶成長軸方向全域で発生せず、さらに熱酸化処理した際に全域にわたって酸素析出量が多く、ゲッタリング能力が高いシリコン単結晶を製造することができる。

[0028] また、前記単結晶育成炉の炉内構成部品を清掃する際に、清浄度がクラス1000以上の室内環境で清掃を行なうことが好ましい。

このように、高純度の黒鉛からなる炉内構成部品、すなわちホットゾーン(HZ)部品

を清掃する際に、清浄度がクラス1000以上の室内環境で清掃を行なえば、室内環境が清浄であるので室内のCuパーティクルも極めて少なく、清掃時にHZ部品が環境からのCuにより汚染されず、内部にCu析出物が形成されないシリコン単結晶を製造することができる。

- [0029] また、シリコン単結晶を育成した後に、清浄度がクラス1000以上の室内環境で前記単結晶育成炉の炉内構成部品を清掃し、該清掃した炉内構成部品を用いて、次のシリコン単結晶を育成することが好ましい。

このように、シリコン単結晶を育成した後に、該育成中にHZ部品に付着し黒鉛製HZ部品の劣化の原因となるシリコン酸化物等の不純物を除去するために、清浄度がクラス1000以上の室内環境で前記単結晶育成炉のHZ部品を清掃し、該清掃したHZ部品を用いて次のシリコン単結晶を育成すれば、HZ部品の劣化が防止できるとともに、室内環境が清浄であるので室内のCuパーティクルも極めて少なく、清掃時にHZ部品がCuにより汚染されず、次のシリコン単結晶育成の際に内部にCu析出物が形成されないシリコン単結晶を製造することができる。このとき清浄度の上限は特に限定されないが、清浄度が高くなると設備コストが高くなるので、清浄度はクラス100以下とするのが望ましい。

- [0030] また、前記炉内構成部品を清掃する際に、Cuを原材料に含まない清掃用具及び治工具を用いることが好ましい。

特に最近ではMCZ法によるシリコン単結晶の育成が盛んに行なわれており、このような磁場環境中で使用される治工具はCuを原材料とする非磁性体のものが一般的に用いられている。従って、このように、HZ部品を清掃する際に、Cuを原材料に含まない清掃用具及び治工具を用いれば、清掃用具及び治工具をHZ部品に接触させてもCu汚染されないので、より確実にCu汚染を防止してシリコン単結晶を製造することができる。

- [0031] また、前記単結晶育成炉を、清浄度がクラス1000以上の室内環境に設置することが好ましい。

このように、前記単結晶育成炉を、清浄度がクラス1000以上の室内環境に設置すれば、育成した単結晶や清掃するHZ部品を育成炉から取り出す等の際に育成炉内



が室内雰囲気にも曝されても、室内環境が清浄であるので室内のCuパーティクルも極めて少なく、育成炉内がCuに汚染されず、より確実にCu汚染を防止してシリコン単結晶を製造することができる。このとき清浄度の上限は特に限定されないが、清浄度が高くなると設備コストが高くなるので、清浄度はクラス100以下とするのが望ましい。

[0032] また、シリコン原料を溶融終了後、加熱ヒータを原料溶融時の80%以上の電力で加熱し、且つ単結晶育成炉内に導入する不活性ガスの流量を単結晶育成時の流量以上とした状態で、3時間以上放置することが好ましい。

このように、シリコン原料を溶融終了後、加熱ヒータを原料溶融時の80%以上の電力で加熱し、且つ単結晶育成炉内に導入する不活性ガスの流量を単結晶育成時の流量以上とした状態で、3時間以上放置すれば、清掃やHZ取り出し等の際にHZ部品がCu汚染を受けたとしても、単結晶中にCu析出物が形成されない程度にまでHZ部品を清浄化することができ、またHZ部品から取り除かれたCuは確実に炉外に排出されるので、より確実にCu汚染を防止してシリコン単結晶を製造することができる。

このときの加熱ヒータの電力値、アルゴン等の不活性ガスの流量、放置時間についての上限は特に限定されないが、原料溶融時より高い電力で加熱すると石英ルツボの劣化が促進されるので、加熱ヒータは原料溶融時以下の電力で加熱することが望ましい。ガス流量、放置時間も、あまりにも大流量、長時間としてもコスト高となるので、それぞれ単結晶育成時の5倍以内の流量、24時間以下の時間とするのが望ましい。

[0033] また、本発明は、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法であって、シリコン原料を溶融終了後、加熱ヒータを原料溶融時の80%以上の電力で加熱し、且つ単結晶育成炉内に導入する不活性ガスの流量を単結晶育成時の流量以上とした状態で、3時間以上放置した後に、シリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法を提供する。

[0034] このように、シリコン原料を溶融終了後、加熱ヒータを原料溶融時の80%以上の電力で加熱し、且つ単結晶育成炉内に導入する不活性ガスの流量を単結晶育成時の流量以上とした状態で、3時間以上放置すれば、清掃やHZ取り出し等の際にHZ部品がCu汚染を受けたとしても、単結晶中にCu析出物が形成されない程度にまでHZ

部品を清浄化することができ、またHZ部品から取り除かれたCuは確実に炉外に排出される。従って、その後にシリコン単結晶を育成すれば、単結晶育成中のCu汚染が低減されるので、Cu析出物が内部に存在せず、熱酸化処理をしてもCu析出物を起因とするOSFが発生しない高品質なシリコン単結晶を、製造歩留まり高く低コストで製造することができる。

このときの加熱ヒータの電力値、アルゴン等の不活性ガスの流量、放置時間についての上限も特に限定されないが、この場合も、原料溶融時より高い電力で加熱すると石英ルツボの劣化が促進されるので、加熱ヒータは原料溶融時以下の電力で加熱することが望ましい。また、ガス流量、放置時間も前記と同じである。

[0035] また、本発明は、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法であって、単結晶育成炉の炉内構成部品を清掃する際に、清浄度がクラス1000以上の室内環境で清掃を行ない、該清掃した炉内構成部品を用いてシリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法を提供する。

[0036] このように、単結晶育成炉のHZ部品を清掃する際に、清浄度がクラス1000以上の室内環境で清掃を行ない、該清掃したHZ部品を用いてシリコン単結晶を育成すれば、室内環境が清浄であるので室内のCuパーティクルも極めて少なく、清掃時にHZ部品が環境からCuにより汚染されない。従って、シリコン単結晶育成中のCu汚染が低減されるので、Cu析出物が内部に存在せず、熱酸化処理をしてもCu析出物を起因とするOSFが発生しない高品質なシリコン単結晶を、製造歩留まり高く低コストで製造することができる。このとき清浄度の上限は特に限定されないが、清浄度が高くなると設備コストが高くなるので、清浄度はクラス100以下とするのが望ましい。

[0037] また、本発明は、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造装置であって、単結晶育成炉内に露出する装置及び部品が、Cuを原材料に含まないものであることを特徴とするシリコン単結晶の製造装置を提供する。

[0038] このように、従来ワイヤー巻取り部、アイソレーションバルブ、ルツボ軸及びその駆動機構や加熱ヒータ用電極等のように単結晶育成炉内に露出する装置及び部品の一部として、Cuを原材料に含むものが用いられてきたが、これらをCuを原材料に含まないものに限定することにより、育成中の単結晶のCu汚染を低減し、Cu析出物の

形成を防止できる単結晶製造装置とできる。

[0039] また、本発明は、チョクラスキー法によるシリコン単結晶の製造装置であって、単結晶育成炉に備えられた石英製覗き窓のCu濃度が10ppb以下のものであることを特徴とするシリコン単結晶の製造装置を提供する。

[0040] このように、単結晶育成炉に備えられ、育成中の単結晶を観察するための石英製覗き窓のCu濃度が10ppb以下のものであれば、石英製覗き窓による育成中の単結晶のCu汚染を低減し、Cu析出物の形成を防止できる単結晶製造装置とできる。

[0041] また、本発明は前記の石英製部品のCu濃度を規定した製造装置、炉内に露出する装置等のCuを規定した製造装置、および石英製覗き窓のCu濃度を規定した製造方法のうち、少なくとも2つ以上を組み合わせたものを用いてシリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法を提供し、さらに前記した、原料熔融後に加熱ヒータでの加熱を行なう方法及びHZ部品を清浄な環境で清掃する方法を組み合わせることでシリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法を提供する。

このように、前記製造装置又は製造方法のうち、Cu汚染レベルやCu汚染を防止するためのコスト及び効果を考慮して、少なくとも2つ以上を組み合わせることでシリコン単結晶を育成すれば、より効果的かつ確実に育成中のCu汚染を低減し、Cu析出物の形成を防止することができる。

[0042] また、本発明は、チョクラスキー法により育成されたシリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、前記ウェーハの表面の変形空洞欠陥の密度が0.01個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とするシリコンウェーハを提供する。

[0043] このように、チョクラスキー法により育成されたシリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、ウェーハの表面の変形空洞欠陥の密度が0.01個/cm<sup>2</sup>以下であれば、パーティクルカウンター等によりウェーハ表面を観察したときにパーティクル不良と判定されず、Nv領域に選択的に発生することがあるCu析出物起因のOSFも発生しないので、製造歩留りが向上し、生産効率の高い低コストかつ高品質なシリコンウェーハとできる。また酸化膜耐圧特性も高いものとでき、デバイスの製造歩留まりも高いものとできる。

[0044] 本発明に従うシリコン単結晶であれば、シリコン単結晶中のCu濃度が $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>未満となるので、従来熱酸化処理によりある頻度でシリコン単結晶に発生していたCu析出物を起因とするOSFが発生しないものとなり、製造歩留りが向上し、生産効率の高い低コストかつ高品質なシリコン単結晶とできる。

また、本発明に従うシリコンウェーハであれば、該シリコンウェーハに熱酸化処理をしてもCu析出物に起因するOSFが発生しないものとできるので、ウェーハの製造歩留まりが向上し、生産効率の高い低コストかつ高品質なものとできる。また表面に形成する酸化膜の耐圧特性が高く、さらにデバイス作製工程においてCu析出物を起因としたp-nジャンクションリークの発生が防止されたものでき、Cu析出物や変形空洞欠陥がデバイス作製工程中に及ぼす悪影響を劇的に低減することができるので、デバイスの製造歩留まりも高いものとできる。

また、本発明に従うシリコン単結晶の製造装置であれば、育成中の単結晶のCu汚染を低減し、Cu析出物の形成を防止できる単結晶製造装置とできる。

さらに本発明に従うシリコン単結晶の製造方法であれば、上記の高品質なシリコン単結晶を製造歩留まり高く低コストで製造することができる。

## 図面の簡単な説明

[0045] [図1]レーザー顕微鏡を用いてウェーハ表面の結晶欠陥の分布を観察した図である。

[図2]TEMを用いて観察したウェーハの表面の変形空洞欠陥の観察図である。

[図3]TEMを用いて観察したウェーハのバルク中の針状欠陥(Cu析出物)の観察図である。

[図4]本発明のCZ法によるシリコン単結晶の製造装置の実施形態の一例を示す概略断面図である。

## 発明を実施するための最良の形態

[0046] 以下、本発明について詳述する。

前述のように、最近、特にシリコン単結晶の全域または一部がN領域と呼ばれる欠陥の極めて少ない欠陥領域となっているシリコン単結晶において、そこから作製した

シリコンウェーハの表面にある頻度で高密度に結晶欠陥が観察されることがあり問題となっていた。そして、このような結晶欠陥が高密度に存在した場合、ウェーハ表面をパーティクルカウンターで測定した際、高密度なパーティクルとして観測される。この高密度なパーティクルが存在するウェーハはパーティクル不良と判定されて不良品となるので、結果として製造歩留りの低下を招いていた。

[0047] このような結晶欠陥は従来あまり観測されなかったものであり、本発明者らがこの結晶欠陥について調査したところ、以下のような特徴をもつことがわかった。

(1)この結晶欠陥は単結晶の肩部に近い領域で発生する確率が極めて高く、その発生頻度は20%程度であった。

(2)パーティクルカウンター(例えばKLAテンコール社製表面測定装置SP1)及びレーザー顕微鏡(例えばレーザーテック社製のMAGICS(商品名))における評価では、欠陥領域がNv領域(N領域のうち、OSFリングのすぐ外側の領域であり、原子空孔がわずかに存在する領域)の部分にリング状に上記結晶欠陥が観察され、Ni領域(N領域のうち、格子間シリコンがわずかに存在する領域)に近いNv領域ほど密度が高くなる。図1は上記のレーザー顕微鏡を用いてウェーハ表面の結晶欠陥の分布を観察した図であり、右上の部分は、ウェーハの周辺部がNi領域であり、その内側の部分がNv領域であることを示す。

(3)上記ウェーハを熱酸化処理するとNv領域の欠陥発生位置にOSFが高密度に観察され、化学的な選択エッチング(セコエッチング)をおこなうと、Nv領域の欠陥発生位置に突起が観察された。

[0048] 次に、本発明者らは、この結晶欠陥の正体を突き止める為、TEM(Transmission Electron Microscope、断面透過型電子顕微鏡)により、ウェーハ表面及びバルク中の欠陥調査を行った。その結果、以下のことが確認された。

(1)ウェーハ表面には、シリコン単結晶の[100]方向及び[110]方向に伸びる、棒状若しくは特殊な形状の「変形空洞欠陥」が発見された。また、この「変形空洞欠陥」からは不純物は検出されなかった。図2は、TEMを用いて観察したウェーハ表面の変形空洞欠陥の写真である。

(2)そして、ウェーハのバルク中には、針状の欠陥が観察された。図3は、TEMを用

いて観察したバルク中の針状欠陥の写真である。

そして、本発明者らは、この針状欠陥からCuを検出した。このことから、この針状欠陥はCu析出物ではないかと考えられる。

[0049] 上記の結晶欠陥が発生する特徴及び結晶欠陥の観察結果から、上記の結晶欠陥の発生メカニズムは以下のようなものであると考察される。

(1) Cuが育成中のシリコン単結晶表面から拡散により単結晶中に取り込まれる。

(2) そして、空孔が存在することによりエネルギー的に析出物が形成されやすいNv領域にCu析出物が選択的に形成される。

(3) 上記単結晶から切り出されたウェーハは、ウェーハ加工工程中に熱酸化処理されると、Cu析出物に起因するOSFが高密度に形成される。

(4) さらに、特にウェーハ表面の洗浄により、表面のCu析出物が除去されると共にCu析出物周辺が侵食されるため、鏡面ウェーハ表面にはCu析出物の除去とCu析出物周辺の侵食によって変形空洞欠陥が形成される。これはパーティクルとしてウェーハ表面上に0.1〜5個/cm<sup>2</sup>の密度(例えば直径300mmのウェーハでは、約100〜数千個)で観察される。

これらの知見から、本発明者らは、単結晶育成中に単結晶中にCuが取り込まれるのを防止できれば、上記のような新しいタイプの結晶欠陥の発生を防止でき、高品質なシリコン単結晶とできると考えた。

[0050] そこで、次にCuが単結晶中に導入される原因について検討を行った。

一般にシリコン単結晶製造装置の単結晶育成炉内には、原材料である多結晶シリコン、石英ルツボ、及び炉内を構成するHZ部品である黒鉛製部品、黒鉛製断熱材、石英製部品が存在しており、Cuの汚染源としてこれらの原材料及び炉内構成部品並びに育成炉そのものが考えられる。そこで、上記結晶欠陥は単結晶の肩部のみに発生すること、その発生頻度は20%程度で100%ではないこと、さらに、石英ルツボと黒鉛部品の純度は直接結晶品質に影響するのでこれまでも高純度化が図られていたことから、他のHZ部品に着目した。そしてHZ部品の交換時期と上記結晶欠陥の発生との関係を調査したところ、炉内温度が1000℃未満の比較的低温の部分に配置されている石英製部品、例えば育成中の単結晶を観察するために単結晶育成

炉の800℃以下の位置に備えられた石英製覗き窓の交換時期と、上記結晶欠陥の発生するタイミングとが極めて高い確率で一致することが確認された。そして、この覗き窓等の石英製部品のCu濃度が、上記の結晶欠陥の発生に関係することを見出した。さらに、本発明者らはシリコン単結晶中のCu濃度が $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ 以上になると上記結晶欠陥が発生することを見出した。

[0051] 従来、石英製部品は黒鉛製部品に比較すると耐熱性が低い為、炉内温度が1000℃未満といった比較的低温でありかつ育成する単結晶からも離れた位置で使用される場合が多かった。そのような位置で使用された場合、その純度が単結晶の結晶品質に与える影響もほとんどないと考えられていたので、石英製部品の使用に当たって高純度品に限定して使用するといったことは行われていなかった。しかし、上記の結果から、高温の場合だけでなく、そのような低温の位置で使用される石英製部品についても高純度のものを使用する必要性があることを見出した。

ただし、石英製部品は高価であり、交換のコストも考慮すると、石英製部品の使用される部分の炉内温度に応じて、石英製部品の純度を規定すれば、Cu汚染が防止できることが判った。

[0052] 次に、本発明者らは、他の原因によってシリコン単結晶中にCu不純物が取り込まれるかどうかについても調査を行った。

まず、従来はこのような極微量のCu不純物の影響について十分検討がされていなかったため、単結晶製造装置において、原料融液と接しないととも、冷却される等で、それ程高温化しないワイヤー巻取り部、アイソレーションバルブ、ルツボ軸及びその駆動機構や加熱ヒータ用電極等のように単結晶育成炉内に露出する装置及び部品の一部として、Cuを原材料に含むものが用いられてきた。従ってこれらの装置や部品のCuを原材料に含まないものとすれば、シリコン単結晶のCu汚染を防止することができると考えられる。

[0053] また、CZ法による単結晶の製造では、育成炉内を一度真空にし、その後アルゴンガスで炉内の雰囲気置換してから単結晶の育成が開始されるので、単結晶製造装置が設置されている室内環境の清浄度は単結晶の結晶品質にはあまり影響はないと考えられてきた。しかし、単結晶育成炉内に鏡面ウェーハを放置した暴露テストの

結果から、単結晶製造装置の設置してある室内環境が清浄度の劣る環境下では鏡面ウェーハからCuが検出されることが判明した。

[0054] そして、単結晶製造終了後単結晶育成装置の設置してある室内において、HZ部品が比較的高温の状態で清掃を行なう場合があり、このとき室内のCuレベルが高いとHZ部品がCuに汚染され、このHZ部品を用いてシリコン単結晶を製造すると、上記結晶欠陥が発生することが確認された。さらに、Cuレベルが高い室内に設置された単結晶育成装置により製造された単結晶についても同様の結晶欠陥が観察された。

[0055] 以上の結果から、Cuはパーティクルに含まれると考えるのが一般的であるので、上記のような新しいタイプの結晶欠陥の発生を防止するためには、パーティクルレベルが低く清浄度が高い部屋でHZ部品の清掃や単結晶育成を行なうことが必要であることが判明した。

さらに、HZ部品を清掃する際に使用する清掃用具や治工具にも注意する必要がある、Cuを原材料に含まない清掃用具や治工具を用いれば、これによりHZ部品がCu汚染を受けないと考えた。

[0056] また、本発明者らは、たとえHZ部品等が微量のCuで汚染されている場合でもシリコン単結晶のCu汚染を防止する方法についても検討し、その結果、シリコン原料を溶融終了後、加熱ヒータを加熱してHZ部品を加熱することで、HZ部品がCu汚染を受けたとしても、単結晶中にCu析出物が形成されない程度にまでHZ部品を清浄化することができると思った。

[0057] 以上のように、従来結晶欠陥に対する影響が少ないと考えられ、あまり注意が払われていなかった要素に関しても、今回見出された新しいタイプの結晶欠陥の発生要因であるCu汚染の原因となり得ることが判明した。従って、上記結晶欠陥の発生を防止するためには、結晶に取り込まれるCuの総量を一層低減することが重要となる。そこで本発明者らは、上記で検討したそれぞれのCu汚染原因に対する対策を講じることにより、上記結晶欠陥の発生を防止することができることに想到し、本発明を完成させた。

[0058] 以下に本発明の実施の形態を、添付図面を参照しながら例を挙げて説明するが、



本発明はこれらに限定されるものではない。図4は、本発明のCZ法によるシリコン単結晶の製造装置の実施形態の一例を示す概略断面図である。以下、このシリコン単結晶の製造装置とこれを用いたシリコン単結晶の製造方法について説明する。図4に示されるシリコン単結晶製造装置30は、育成炉本体1と上部育成炉2から構成される。育成炉本体1の内部には、シリコン融液4を収容した石英製ルツボ5を保持し保護するために、黒鉛製ルツボ6が石英製ルツボ5の外側に配置されている。

[0059] そして、黒鉛製ルツボ6の外側には、石英製ルツボ5に収容された原料である多結晶シリコンを加熱し、熔融してシリコン融液4とするための黒鉛製の加熱ヒータ7が置かれている。シリコン単結晶の育成時には、加熱ヒータ7に接続された電極7aから加熱ヒータ7に電力が供給され加熱ヒータ7が発熱し、多結晶シリコンを溶解した後に、シリコン融液4の温度を所望の値に保持してシリコン単結晶3の育成を図るものである。このような育成炉内に露出する電極7aとしては、従来Cuを原材料に含むものを使用してきた。しかし本発明では、電極7aとしてCuを原材料に含まないもの、例えば育成炉内に露出する部分はカーボンを用いることにより、育成するシリコン単結晶のCu汚染を防止することができる。

[0060] 加熱ヒータ7と育成炉本体1の炉壁との間には、金属製の炉壁を保護し育成炉本体1の内部を効率的に保護するために炭素製の炉内断熱材8が置かれている。さらに、育成炉本体1は、加熱ヒータ7からの輻射熱により、シリコン単結晶育成時に炉壁が高温に加熱されることを防止する目的で、炉壁を二重構造とし、炉壁の隙間に冷却水を流して強制冷却を行いながらシリコン単結晶の育成を行なうような構造とされているものである。

[0061] 一方、育成炉本体1の略中央に配置された黒鉛製ルツボ6は底部を黒鉛製の支持軸19によって支持されており、ルツボ支持軸19の下端部に取り付けられたルツボ軸駆動機構19aによって、上下動及び回転自在とされているものである。これによって単結晶育成時にシリコン融液4の液面を一定位置に保持したり、単結晶育成時にルツボ5、6を所望の方向や速さで回転させることができるようになっている。この育成炉内に露出するルツボ支持軸19やルツボ軸駆動機構19aに用いる部品についても、従来とは異なり、Cuを原材料に含まないものを用いることにより、育成するシリコン

単結晶のCu汚染を防止することができる。

[0062] 次に、シリコン単結晶3の育成時には、シリコン融液4から蒸発するSiO等の酸化物が、育成炉の炉壁や炉内黒鉛材等の炉内部材に付着するのを防止するため、アルゴンガス等の不活性ガスを育成炉に流通しながら結晶成長を行う必要がある。このため、育成炉本体1の底部には、不活性ガスを炉外へ排出するための排ガス管9と、育成炉内部の圧力を調整するための図示しない圧力制御装置が備えられており、シリコン単結晶の育成時には、この圧力制御装置によって炉内の圧力が所望の値に調整される。

[0063] 一方、育成炉本体1の天井部には、炉内を監視するため石英ガラス製覗き窓21が設けられている。そして、シリコン融液4から引き上げられたシリコン単結晶3を收容し取り出すため、アイソレーションバルブ22を介して上部育成炉2が連通して設置されている。この育成炉内に露出するアイソレーションバルブ22を構成する部品にも、従来とは異なり、Cuを原材料に含まないものを使用する。そして、単結晶育成終了後にはこの上部育成炉2内でシリコン単結晶3を放冷し、取り出し可能な温度となるまで結晶温度が低下したら、上部育成炉2の図示しないドアを開けてシリコン単結晶3を育成炉から取り出す。

[0064] 育成炉本体1の天井部からは、シリコン融液4から引き上げられた単結晶3を囲繞するように結晶冷却筒13がシリコン融液面に向かって配置され、その先端部には育成炉本体1の天井部に取り付けられた覗き窓21から育成中の単結晶が観察できるように石英ガラス部品15が配設されている。

本発明では、育成炉本体1の天井部に取り付けられた石英ガラス製覗き窓21は、それが使用される部分の炉内温度が1000℃未満であるので、そのCu濃度を10ppb以下とし、且つ、結晶冷却筒13の先端部に取り付ける石英ガラス部品15は、それが使用される部分の炉内温度が1000℃以上であるので、そのCu濃度を1ppb以下とすることにより、育成中の単結晶のCu汚染を防止することができ、また余分なコスト高とならないようにできる。従来、結晶冷却筒に取り付ける石英ガラス部品15は、結晶品質に影響する可能性があるとして10ppb以下のものを使用していたが、覗き窓21は影響しないと考えられ、低純度品を用いていた。これを、本発明では、それぞれ

高純度品にしている。

[0065] また、結晶冷却筒13の先端部の外周面には、シリコン融液4や加熱ヒータ7の輻射熱を効率的に反射してシリコン融液面を保温するための黒鉛製の断熱リング14が取り付けられている(該断熱リング14は省略してもよい)。シリコン単結晶3の育成時には、この結晶冷却筒13によりシリコン単結晶3からの輻射熱が効率的に奪われることで、結晶成長速度を速めることができる。また、この結晶冷却筒13には、上部育成炉2より冷却筒内部を伝ってシリコン融液面に下流する不活性ガスの整流作用もあり、融液面から放出される酸化物等を滞りなく炉外へ排出させるための役目も果たしている。

[0066] 本発明では、原料を熔融終了後、加熱ヒータ7を少なくとも原料熔融時の80%以上の電力で加熱し、且つアルゴンガス等不活性ガスを結晶育成時で使用する流量以上として3時間以上放置することにより、Cu汚染を受けた黒鉛材等を清浄化し、かつそこから発生したCuを炉外に確実に排出させ、育成中の単結晶のCu汚染を防止することができる。

[0067] さらに、結晶冷却筒13の上部に、流通口12から冷却媒体を流通されることにより、強制的に結晶からの輻射熱を炉外へと排出する強制冷却筒11を設け、冷却効果をさらに高めている(該強制冷却筒11は省略してもよい)。

このように結晶の冷却効果を高めることができるので、結晶の温度勾配と引き上げ速度等の結晶育成条件を適切なものに設定することにより、結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のN<sub>v</sub>領域を含むシリコン単結晶ばかりでなく、結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のN<sub>v</sub>領域となるシリコン単結晶の製造も可能となる。

[0068] そして、上部育成炉2には、育成炉の内部に不活性ガスを導入するためのガス導入管10が備えられており、結晶成長作業の工程に合わせてガス導入管より育成炉へ不活性ガスが導入される。シリコン単結晶3の育成時には、この上部育成炉2のガス導入管10から導入された不活性ガスが、結晶冷却筒13の内部を下流しシリコン融液面を伝って育成炉本体1の底部にある排ガス管9から炉外へと排出される。これによって、シリコン融液から蒸発するSiO<sub>2</sub>等の蒸発物を炉外へと除去している。

[0069] また、上部育成炉2の上方には、シリコン融液4からシリコン単結晶3を引き上げるた

めの、引上げワイヤー16を巻出しあるいは巻取る、ワイヤー巻取り機構20が備えられている。このワイヤー巻取り機構20を構成する部品にも従来Cuを原材料に含むものが用いられていたが、Cuを原材料に含まないものに変更することが望ましい。そして、このワイヤー巻取り機構20から巻出された引上げワイヤー16の先端部には種結晶ホルダー18に種結晶17に係止して、その先端をシリコン融液4の表面に接触し回転させながら引上げ、肩部、直胴部を順次形成することによって、該種結晶17の下方にシリコン単結晶3が育成される。

また、上述したように、引上げ速度等の結晶育成条件を適切なものに設定することにより、結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域を含むシリコン単結晶や、結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域となるシリコン単結晶を製造することができる。

[0070] 以上のようにして単結晶育成が終了したら、次に加熱ヒータ7を切電し、シリコン単結晶及び育成炉内のHZ部品が取り出し可能な温度となるまで放冷する。そして、シリコン単結晶及びHZ部品の温度が低下したら、前述のように上部育成炉2の図示しないドアからシリコン単結晶を取り出す。その後、育成炉本体1と上部育成炉2を切り離して、酸化物等の付着したHZ部品を炉外に取り出し、酸化物等を取り除く清掃作業を行う。

[0071] 本発明では、シリコン単結晶製造装置30が設置される室内環境の清浄度をクラス1000以上の高清浄度に保つことにより、上記のように育成炉本体1と上部育成炉2を切り離す際に、育成炉内に流入する雰囲気から育成炉内及びHZ部品がCu汚染されるのを防止することができる。また、HZ部品を清掃するときの室内環境の清浄度をクラス1000以上の高清浄度に保つことにより、HZ部品のCu汚染を防止することができる。

このときのHZ部品の清掃は、シリコン単結晶製造装置30が設置された室内で行なっても良いが、HZ部品を炉外に取り出した後、室内環境の清浄度がクラス1000以上の別の部屋にHZ部品を移動し、そこで清掃を行なってもよい。こうすることで、清掃作業に伴って飛散するパーティクル等で単結晶製造装置が設置されている部屋の環境を悪化させることを防止できる。

また、このとき、Cuを原材料に含まない清掃用具及び治工具を用いてHZ部品の取り付け取り外しや清掃をすれば、清掃用具や治工具によるCu汚染を防止することができる。例えば、高重量のHZ部品を炉外に取り出した炉内に取り付けるための治工具や酸化物を吸引除去するための掃除機の部品をCuを含まないものとする。特に、直接HZ部品に接触する箇所に用いられる部材は、Cuを含まないものとする。

[0072] このように清浄度の高い室内環境で清掃したHZ部品はCu汚染されていないものなので、これを用いて次のシリコン単結晶を育成すれば、HZ部品によるシリコン単結晶育成中のCu汚染が防止される。

[0073] 上述した方法、すなわち、1) 育成炉内に露出する装置や部品にCuを原材料に含まない装置等を用いる、2) 製造装置の設置またはHZ部品の清掃を行う室内環境の清浄度を高める、3) シリコン原料の熔融後、加熱ヒータで加熱放置し、HZ部品等を清浄化する、等の方法は、いずれも単独で行なってもシリコン単結晶のCu汚染を防止するために有効な方法であるが、これらの方法を組み合わせて行なうことにより、より確実にCu汚染を防止できる。

[0074] こうして製造されたシリコン単結晶は、内部にCu析出物が存在しないものとでき、特にCu濃度を $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ 未満とできるので、より確実にCu析出物が存在しないものとできる。特に、結晶育成条件を適切なものに設定することにより、結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域を含むシリコン単結晶、または結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域となるシリコン単結晶とすることができる。

[0075] そしてこのシリコン単結晶から切り出して製造されたシリコンウェーハは、内部や表面にCu析出物が存在しないものとでき、特にCu濃度を $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ 未満とすることができるので、より確実にCu析出物が存在しないものとできる。さらに、Cu析出物が存在しないので、ウェーハ表面を洗浄してもウェーハ表面の変形空洞欠陥の密度が $0.01 \text{ 個/cm}^2$ 以下(例えば直径300mmのウェーハでは、約10個以下)と極めて少なく、特には空洞欠陥が発生しないものとできる。また、ウェーハの一部がNv領域、またはウェーハ全面に亘ってNv領域となるシリコンウェーハとすることもできる。

[0076] 以下に本発明の実施例および比較例をあげてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)

育成炉本体上部に取り付けられた覗き窓としてCu濃度が8ppb程度の純度の高い石英ガラスを用いて、口径32インチ(800mm)の石英ルツボに300kgのシリコン多結晶を充填して、直胴部の長さ100cmのシリコン単結晶を10本引上げ、さらに前記シリコン単結晶の肩部から測って10cm間隔で直胴部からウェーハを切り出し、鏡面ウェーハに加工して、そのウェーハ表面の結晶欠陥を観察した。このとき結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域を含むN領域となるよう製造条件を制御して単結晶の引上げを行った。その結果、すべてのウェーハ表面に変形空洞欠陥が観察されなかった。このときのシリコン単結晶中のCu濃度は $5 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であった。

[0077] (比較例1)

育成炉本体上部に取り付けられた覗き窓としてCu不純物が100ppb程度の純度の石英ガラスを用いた以外は実施例1と同様の評価を行った。その結果、2本の単結晶において肩部から測って直胴部の40cmの領域から切り出されたウェーハのNv領域に変形空洞欠陥が観察され、このときの変形空洞欠陥密度は1.5個/cm<sup>2</sup>であった。そして、変形空洞欠陥が観察されなかったシリコン単結晶中のCu濃度は $8 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であり、変形空洞欠陥が観察されたシリコン単結晶中のCu濃度は $5 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>以上であった。

[0078] (実施例2)

クラス100の室内環境の下でHZ部品の清掃を行い、そのHZ部品を使用して、口径32インチ(800mm)の石英ルツボに300kgのシリコン多結晶を充填して、直胴部の長さ100cmのシリコン単結晶を引上げ、さらに前記シリコン単結晶の肩部から測って10cm間隔で直胴部からウェーハを切り出し、鏡面ウェーハに加工して、そのウェーハ表面の結晶欠陥を観察した。このとき結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域を含むN領域となるよう製造条件を制御して単結晶の引上げを行った。

。その結果、すべてのウェーハ表面に変形空洞欠陥が観察されず、このときのシリコン単結晶中のCu濃度は $1 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup>であった。

[0079] (比較例2)

クリーンルームではない環境でHZ部品の清掃を行い、そのHZ部品を使用した以外は実施例2と同様の評価を行った。その結果、肩部から測って直胴部の30cmの領域から切り出されたウェーハのNv領域に変形空洞欠陥が観察され、このときの変形空洞欠陥密度は0.3個/cm<sup>2</sup>であった。そして、変形空洞欠陥が観察されたシリコン単結晶中のCu濃度は $2 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>であった。

[0080] (実施例3)

クリーンルームではない環境でHZ部品の清掃を行い、そのHZ部品を使用して、口径32インチ(800mm)の石英ルツボに300kgのシリコン多結晶を充填し、原料が熔融終了した後も加熱ヒータの電力を熔融時の電力のまま3時間放置した。このときのアルゴンガス流量は結晶育成時で使用する200l/minとし、炉内圧は200mbarとした。そして、直胴部の長さ100cmのシリコン単結晶を引上げ、さらに前記シリコン単結晶の肩部から測って10cm間隔で直胴部からウェーハを切り出し、鏡面ウェーハに加工して、そのウェーハ表面の結晶欠陥を観察した。このとき結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域を含むN領域となるよう製造条件を制御して単結晶の引上げを行った。その結果、全てのウェーハ表面に変形空洞欠陥が観察されず、このときのシリコン単結晶中のCu濃度は $1 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>3</sup>であった。

[0081] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は単なる例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

## 請求の範囲

- [1]      チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶であって、シリコン単結晶内部にCu析出物が存在しないものであることを特徴とするシリコン単結晶。
- [2]      前記シリコン単結晶の欠陥領域が、結晶成長軸方向全域に亘って、OSFリング外側のN<sub>v</sub>領域を含むことを特徴とする請求項1に記載されたシリコン単結晶。
- [3]      前記シリコン単結晶の欠陥領域が、結晶成長軸方向全域に亘って、OSFリング外側のN<sub>v</sub>領域であることを特徴とする請求項1に記載されたシリコン単結晶。
- [4]      前記シリコン単結晶中のCu濃度が、 $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>未満であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載されたシリコン単結晶。
- [5]      前記シリコン単結晶の直径が、200mm以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載されたシリコン単結晶。
- [6]      請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載されたシリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、前記ウェーハの表面及び内部にCu析出物が存在しないものであることを特徴とするシリコンウェーハ。
- [7]      請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載されたシリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、前記ウェーハの表面に変形空洞欠陥が存在しないものであることを特徴とするシリコンウェーハ。
- [8]      前記シリコンウェーハの欠陥領域の一部が、OSFリング外側のN<sub>v</sub>領域であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載されたシリコンウェーハ。
- [9]      前記シリコンウェーハの欠陥領域が、ウェーハ全面に亘って、OSFリング外側のN<sub>v</sub>



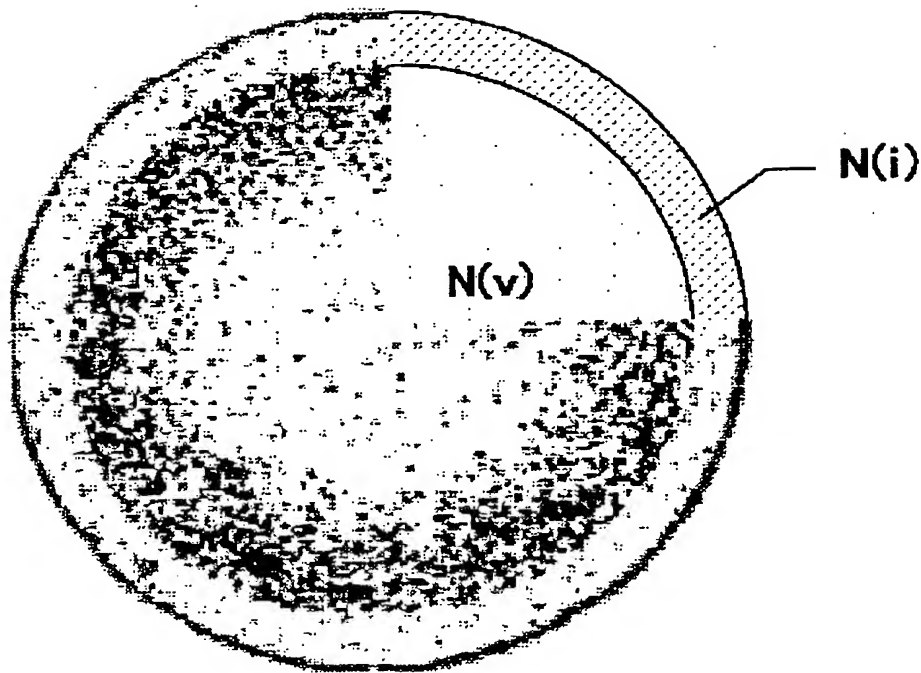
領域であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載されたシリコンウェーハ。

- [10] 前記シリコンウェーハ中のCu濃度が、 $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>未満であることを特徴とする請求項6乃至請求項9のいずれか1項に記載されたシリコンウェーハ。
- [11] チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造装置であつて、単結晶育成炉内温度が1000℃以上の部分で使用する石英製部品のCu濃度が1ppb以下であり、且つ単結晶育成炉内温度が1000℃未満の部分で使用する石英製部品のCu濃度が10ppb以下であることを特徴とするシリコン単結晶の製造装置。
- [12] 前記単結晶育成炉内に露出する装置及び部品が、Cuを原材料に含まないものであることを特徴とする請求項11に記載されたシリコン単結晶の製造装置。
- [13] 請求項11または請求項12に記載されたシリコン単結晶の製造装置を用いて、シリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。
- [14] シリコン単結晶を育成する際に、欠陥領域が結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域を含むように、前記シリコン単結晶を育成することを特徴とする請求項13に記載されたシリコン単結晶の製造方法。
- [15] シリコン単結晶を育成する際に、欠陥領域が結晶成長軸方向全域に亘ってOSFリング外側のNv領域となるように、前記シリコン単結晶を育成することを特徴とする請求項13に記載されたシリコン単結晶の製造方法。
- [16] 前記単結晶育成炉の炉内構成部品を清掃する際に、清浄度がクラス1000以上の室内環境で清掃を行なうことを特徴とする請求項13乃至請求項15のいずれか1項に記載されたシリコン単結晶の製造方法。

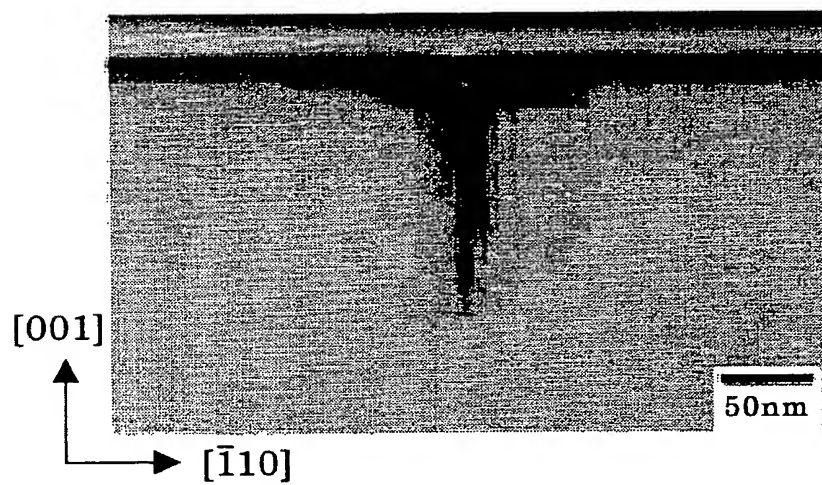
- [17] シリコン単結晶を育成した後に、清浄度がクラス1000以上の室内環境で前記単結晶育成炉の炉内構成部品を清掃し、該清掃した炉内構成部品を用いて、次のシリコン単結晶を育成することを特徴とする請求項13乃至請求項16のいずれか1項に記載されたシリコン単結晶の製造方法。
- [18] 前記炉内構成部品を清掃する際に、Cuを原材料に含まない清掃用具及び治工具を用いることを特徴とする請求項16または請求項17に記載されたシリコン単結晶の製造方法。
- [19] 前記単結晶育成炉を、清浄度がクラス1000以上の室内環境に設置することを特徴とする請求項13乃至請求項18のいずれか1項に記載されたシリコン単結晶の製造方法。
- [20] シリコン原料を溶融終了後、加熱ヒータを原料溶融時の80%以上の電力で加熱し、且つ単結晶育成炉内に導入する不活性ガスの流量を単結晶育成時の流量以上とした状態で、3時間以上放置することを特徴とする請求項13乃至請求項19のいずれか1項に記載されたシリコン単結晶の製造方法。
- [21] チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法であって、シリコン原料を溶融終了後、加熱ヒータを原料溶融時の80%以上の電力で加熱し、且つ単結晶育成炉内に導入する不活性ガスの流量を単結晶育成時の流量以上とした状態で、3時間以上放置した後に、シリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。
- [22] チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法であって、単結晶育成炉の炉内構成部品を清掃する際に、清浄度がクラス1000以上の室内環境で清掃を行ない、該清掃した炉内構成部品を用いてシリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

- [23]      チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造装置であって、単結晶育成炉内に露出する装置及び部品が、Cuを原材料に含まないものであることを特徴とするシリコン単結晶の製造装置。
- [24]      チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造装置であって、単結晶育成炉に備えられた石英製覗き窓のCu濃度が10ppb以下のものであることを特徴とするシリコン単結晶の製造装置。
- [25]      請求項11及び請求項23並びに請求項24に記載された装置のうち、少なくとも2つ以上を組み合わせたものを用いてシリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。
- [26]      請求項21及び請求項22に記載された方法を組み合わせてシリコン単結晶を育成することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。
- [27]      チョクラルスキー法により育成されたシリコン単結晶から製造されたシリコンウェーハであって、前記ウェーハの表面の変形空洞欠陥の密度が $0.01\text{個}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とするシリコンウェーハ。

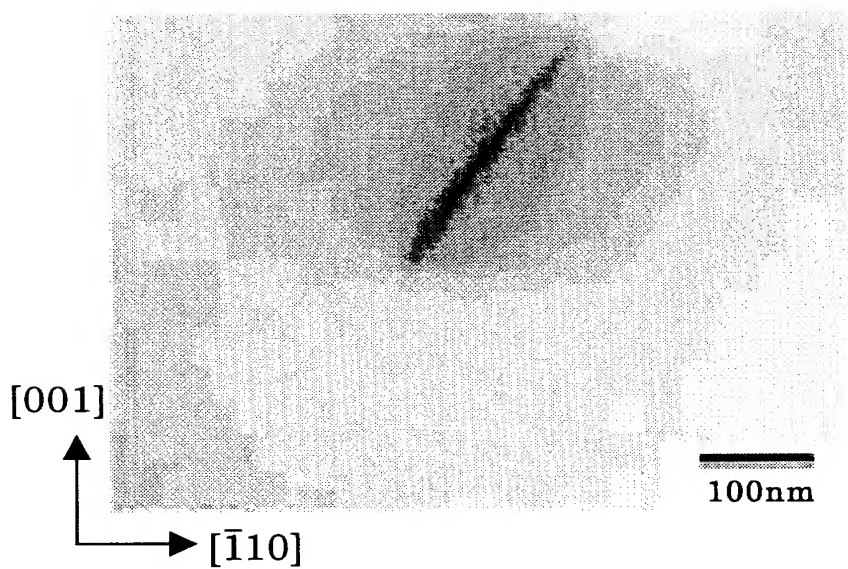
[図1]



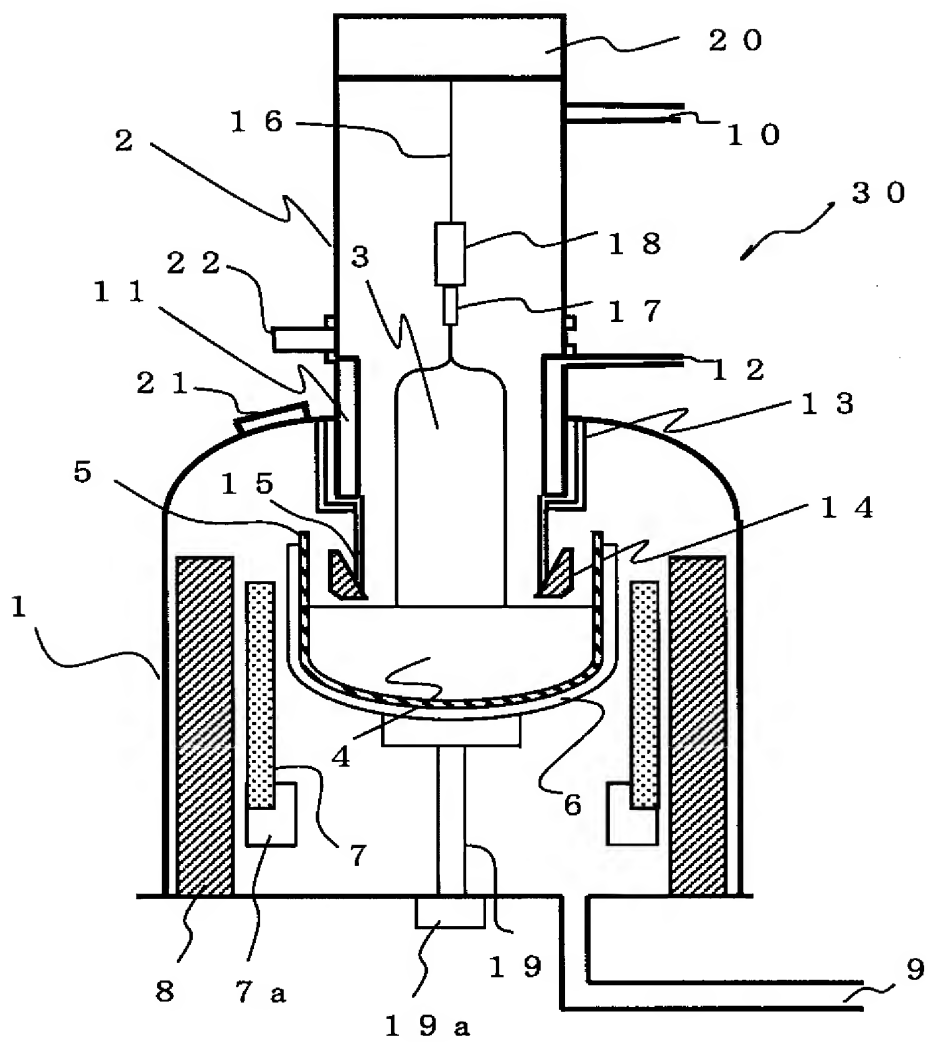
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000839

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C30B29/06, 15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C30B29/06, 15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y  A	JP 03-080193 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 04 April, 1991 (04.04.91), Claim 1; examples 1 to 6; tables 3, 5 & US 5067989 A & EP 0419044 A1	1, 4-7, 10, 27 2, 3, 8, 9, 11-17, 19, 22-25 18, 20, 21, 26
X Y  A	JP 11-116392 A (Mitsubishi Material Silicon Kabushiki Kaisha), 27 April, 1999 (27.04.99), Par. Nos. [0021] to [0026]; table 1 (Family: none)	1, 4-7, 10, 27 2, 3, 8, 9, 11-17, 19, 22-25 18, 20, 21, 26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 March, 2005 (09.03.05)Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000839

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-327493 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0034] to [0038], [0044]; Fig. 1 & WO 03/095716 A1	2,3,8,9,14, 15
Y	JP 6-234597 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims 2 to 4; Par. Nos. [0006], [0014] to [0017]; table 1 (Family: none)	11-15,23-25
Y	WO 01/81661 A1 (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 01 November, 2001 (01.11.01), Claim 6; page 5, lines 18 to 26; page 7, line 23 to page 8, line 12; examples 1, 2; comparative examples; table 1 (Family: none)	11-15,23-25
Y	JP 04-108683 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 09 April, 1992 (09.04.92), Claims; page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 7; page 3, upper left column, line 12 to lower left column, line 8; page 4, lower left column, line 1 to page 5, upper right column, line 9; table 3 (Family: none)	11-15,23-25
Y	JP 08-073293 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19.03.96), Claim 1; Par. Nos. [0006], [0009] to [0010]; examples; table 1; Fig. 1 & US 5609682 A1 & EP 0691423 A1	11-15,23-25
Y	JP 06-340491 A (Komatsu Electronic Metals Co., Ltd.), 13 December, 1994 (13.12.94), Par. No. [0005] (Family: none)	16,17,19,22
Y	JP 09-221381 A (Komatsu Electronic Metals Co., Ltd.), 26 August, 1997 (26.08.97), Par. No. [0015] (Family: none)	19

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/06, 15/00						
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/06, 15/00						
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年						
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI						
<b>C. 関連すると認められる文献</b>						
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号				
X Y  A	JP 03-080193 A (信越半導体株式会社) 1991.04.04 請求項1, 実施例1-6, 第3, 5表 & US 5067989 A & EP 0419044 A1	1, 4-7, 10, 27 2, 3, 8, 9, 11-17, 19, 22-25 18, 20, 21, 26				
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。						
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;">           * 引用文献のカテゴリー            「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの            「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの            「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)            「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献            「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願         </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;">           の日の後に公表された文献            「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの            「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの            「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの            「&amp;」 同一パテントファミリー文献         </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献					
国際調査を完了した日 09.03.2005	国際調査報告の発送日 <div style="text-align: right; font-size: 1.2em; font-weight: bold;">22.3.2005</div>					
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J.P.) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:60%; border: none;">           特許庁審査官 (権限のある職員)            吉田 直裕         </td> <td style="width:40%; border: 1px solid black; text-align: center; padding: 2px;">           4G 3442         </td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border: none;">           電話番号 03-3581-1101 内線 3416         </td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉田 直裕	4G 3442	電話番号 03-3581-1101 内線 3416	
特許庁審査官 (権限のある職員) 吉田 直裕	4G 3442					
電話番号 03-3581-1101 内線 3416						



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y  A	JP 11-116392 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 1999. 04. 27 段落【0021】～【0026】，表1 (ファミリーなし)	1, 4-7, 10, 27 2, 3, 8, 9, 11-17, 19, 22-25 18, 20, 21, 26
Y	JP 2003-327493 A (信越半導体株式会社) 2003. 11. 19 請求項1-6, 段落【0034】～【0038】，【0044】，図1 & WO 03/09 5716 A1	2, 3, 8, 9, 14, 15
Y	JP 6-234597 A (信越化学工業株式会社) 1994. 08. 23 請求項2-4, 段落【0006】，【0014】～【0017】，表1 (ファミリー なし)	11-15, 23-25
Y	WO 01/81661 A1 (信越半導体株式会社) 2001. 11. 01 請求項6, 第5頁第18～26行, 第7頁第23～第8頁第12行, 実施例1, 2, 比較例, 表1 (ファミリーなし)	11-15, 23-25
Y	JP 04-108683 A (信越半導体株式会社) 1992. 04. 09 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第19行～左下欄第7行, 第3頁左上 欄第12行～左下欄第8行, 第4頁左下欄第1行～第5頁右上欄第9行, 表3 (ファミリーなし)	11-15, 23-25
Y	JP 08-073293 A (信越半導体株式会社) 1996. 03. 19 請求項1, 段落【0006】，【0009】～【0010】，実施例, 表1, 図1 & US 5609682 A1 & EP 0691423 A1	11-15, 23-25
Y	JP 06-340491 A (コマツ電子金属株式会社) 1994. 12. 13 段落【0005】 (ファミリーなし)	16, 17, 19, 22
Y	JP 09-221381 A (コマツ電子金属株式会社) 1997. 08. 26 段落【0015】 (ファミリーなし)	19